First Hit

- Generate Collection Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Apr 14, 1998

PUB-NO: JP410095204A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10095204 A

TITLE: PNEUMATIC TIRE

PUBN-DATE: April 14, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HARADA, MASAAKI YATSUYANAGI, CHIKASHI

ISHIKAWA, KAZUNORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YOKOHAMA RUBBER CO LTD: THE

APPL-NO: JP08252911

APPL-DATE: September 25, 1996

INT-CL (IPC): $\underline{B60}$ \underline{C} $\underline{1/00}$; $\underline{B60}$ \underline{C} $\underline{11/00}$; $\underline{C08}$ \underline{K} $\underline{3/04}$; $\underline{C08}$ \underline{K} $\underline{3/36}$; $\underline{C08}$ \underline{L} $\underline{9/00}$

ABSTRACT:

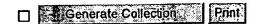
PROBLEM TO BE SOLVED: To strengthen a silica-mixed reinforcement of a silica-mixed pneumatic tire curb its heat generating level, and improve its abrasion resistance.

SOLUTION: A pneumatic tire has a layered structure with its tire tread section composed of at least two layers; base tread and cap tread The base thread uses a rubber composition compounding 5-40 parts of silica and 10-60 parts of carbon black for 100 parts of diene type rubber, by weight, and 1-40% of silica mixture of polysiloxan of 3-10,000 of the average degree of polymerization containing the following alkoxysilyl group (I) or alkoxyshilyl group (II). ≡si-OR1 (I), ≡si-OCOR2 (II) In the above-described formula, R1 describes a substitutive C1-18 or a nonsubstitutive monovalent hydorcarbon group, or ether- bond-containing organic group R2 indicates. H or hydrocarbon group of C1-18.

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO

First Hit

End of Result Set



L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Apr 14, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-279928

DERWENT-WEEK: 199825

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pneumatic tyre used particularly for heavy load vehicles - comprises a cap tread and a base tread formed by compounding silica, diene-based rubber, carbon black, and poly:siloxane containing alk:oxy silyl group or an acyl:oxy silyl group

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE
YOKOHAMA RUBBER CO LTD

CODE

YOKO

PRIORITY-DATA: 1996JP-0252911 (September 25, 1996)

Search Selected Search ALL Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ JP 10095204 A

April 14, 1998

011

B60C001/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 10095204A

September 25, 1996

1996JP-0252911

INT-CL (IPC): $\underline{B60}$ \underline{C} $\underline{1/00}$; $\underline{B60}$ \underline{C} $\underline{11/00}$; $\underline{C08}$ \underline{K} $\underline{3/04}$; $\underline{C08}$ \underline{K} $\underline{3/36}$; $\underline{C08}$ \underline{L} $\underline{9/00}$; $\underline{C08}$ \underline{L} $\underline{9/00}$; $\underline{C08}$ \underline{L} $\underline{9/00}$; $\underline{C08}$ \underline{L}

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10095204A

BASIC-ABSTRACT:

A tyre tread portion is of a layered structure consisting of at least two layers, a base tread and a cap tread. The base tread uses a rubber composition formed by compounding silica, 5-40 pts.wt. per 100 pts.wt. of diene-based rubber, carbon black, 10-60 pts.wt. per 100 pts.wt. of the diene-based rubber, and polysiloxane containing an alkoxy silyl gp. of formula triple bond Si-OR1 (I) or an acyloxy silyl gp. of formula triple bond Si-OCOR2 (II), 1-40 wt.% per compounding amt. of the silica, and having an average degree of polymerisation in the range of 3-10000. In formulae, R1 = a 1-18C (un) substituted monovalent hydrocarbon gp., or an ether bond-containing organic gp.; R2 = hydrogen, or a 1-18C hydrocarbon gp..

USE - The pneumatic tyre is used in trucks, or buses and finds its application in a heavy load.

ADVANTAGE - The small carbon black particles have enhanced abrasion resistance. The

silica evolves low heat generation. The result depresses exothermic level in the entire tyre tread portion. The use of the polysiloxane retains the fabrication of the base tread deteriorated by the use of large amts. of the silica in a good state.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PNEUMATIC TYRE HEAVY LOAD VEHICLE COMPRISE CAP TREAD BASE TREAD FORMING COMPOUND SILICA DIENE BASED RUBBER CARBON BLACK POLY SILOXANE CONTAIN OXY SILYL GROUP ACYL OXY SILYL GROUP

DERWENT-CLASS: A12 A26 A95 Q11

CPI-CODES: A04-B01E; A06-A00E; A07-A04F; A08-R03; A08-R06A; A12-T01B;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018; G0817*R D01 D51 D54; H0000; H0011*R; H0124*R Polymer Index [1.2] 018; ND01; K9449; Q9999 Q9256*R Q9212; Q9999 Q9234 Q9212; B9999 B5287 B5276; B9999 B4002 B3963 B3930 B3838 B3747; K9745*R Polymer Index [1.3] 018; R01694 D00 F20 O* 6A Si 4A; R05085 D00 D09 C* 4A; A999 A771 Polymer Index [2.1] 018; D01 F87 O* 6A D11 D10 D12 D50 D51*R F34; P1445*R F81 Si 4A Polymer Index [2.2] 018; ND01; K9449; Q9999 Q9256*R Q9212; Q9999 Q9234 Q9212; B9999 B5287 B5276; B9999 B4002 B3963 B3930 B3838 B3747; K9745*R Polymer Index [2.3] 018; B9999 B5094 B4977 B4740 Polymer Index [2.4] 018; R01694 D00 F20 O* 6A Si 4A; R05085 D00 D09 C* 4A; A999 A771

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-086731 Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-220746

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-95204

(43)公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl. ⁶		政別記号		FΙ				
B60C	1/00			B 6 0 C	1/00		Α	
	11/00				11/00		В	
C08K	3/04			C08K	3/04			
	3/36				3/36			
COBL	9/00			C08L	9/00			
			審查請求	未請求 請求	校項の数4	OL	(全 11 頁)	最終質に挽く
(21) 出願番号	}	特顯平8-252911		(71)出額	人 000000	714		
					横浜ゴ	ム株式	会社	
(22)出顧日		平成8年(1996)9月25日			東京都	港区新	桶5丁目36番	11号
				(72)発明	者 原田	昌明		
					神奈川	県平塚	市追分2番1	号 横浜ゴム株
					式会社	平塚製	造所内	
				(72)発明	者 八柳	史		
					神奈川	果平塚	市迫分2番1	号 横浜ゴム株
					式会社	平塚製	造所内	
				(72)発明	者 石川	和嚴		
					神奈川	県平塚	市追分2番1	号 横浜ゴム株
					式会社	平塚製	造所内	
				(74) (49)	4-EFF 3	- zm	敬 (外3	& ∖

(54)【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57)【要約】

【課題】 シリカ配合空気入りタイヤにおけるシリカ配合補強性を増大させると共に、その発熱レベルを抑え、耐摩耗性を改良する。

【解決手段】 タイヤトレッド部がベーストレッドとキャップトレッドの少なくとも 2層以上からなる層構造と ≡ Si-OR¹ (I).

(R¹: C₁₋₁₈の置換もしくは非置換の1価炭化水素 基、またはエーテル結合含有有機基; R²: H、または し、ジエン系ゴム100重量部に対して、シリカ5~4 の重量部、カーボンブラック10~60重量部、下記ア ルコキシシリル基(I)またはアシルオキシシリル基 (II)を含有する平均重合度が3~10,000のボリ シロキサンをシリカ配合量の1~40重量%配合したゴ ム組成物をベーストレッドに用いた空気入りタイヤ。

■Si-OCOR² (II) C₁₋₁₈の炭化水素基)

【特許請求の範囲】

· •

【請求項1】 タイヤトレッド部が、ベーストレッドとキャップトレッドの少なくとも2層以上からなる層構造とし、ジエン系ゴム100重量部に対して、シリカ5~40重量部、カーボンブラック10~60重量部、下記アルコキシシリル基(I)またはアシルオキシシリル基(II)を含有する平均重合度が3~10.000のボリシロキサンをシリカ配合量の1~40重量%配合してなるゴム組成物をベーストレッドに用いてなる空気入りタイヤ。

$$\equiv S i - OR^{1}$$
 (I)
$$\equiv S i - OCOR^{2}$$
 (II)

(R1 は、炭素数1~18の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基またはエーテル結合含有有機基であり、R2は、水素もしくは炭素数1~18の炭化水素基である。)

【請求項2】 前記ペーストレッドに、更にシランカップリング剤をシリカ配合量の1~20重量%配合した請求項1に記載の空気入りタイヤ。

【請求項3】 前記キャップトレッドに、ジエン系ゴム 20 100重量部に対してN₂ SA:120m²/g以上、DBP吸油量:110ml/100g以上のカーボンブラックを40~70重量部配合し、かつ、キャップトレッドとペーストレッドの60℃で測定した損失正接をそれぞれtanδ。およびtanδ。とした時に、次式

 $\tan \delta_c > \tan \delta_b$... (1)

を満足してなる請求項1および請求項2に記載の空気入りタイヤ。

【請求項4】 トレッド全体の体積(Va)に占める前 30 ² は、水素もしくは炭素数1~18の炭化水素基であ記ペーストレッドの体積分率(Va/Va)が、次式 る。)が提供される。 (2) 【0006】本発明の好ましい態様によれば、前記ペ

 $10 \le (V_b / V_a) \le 60 \quad \cdots (2)$

を満足してなる請求項1~3のいずれか1項に記載の空 気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、空気入りタイヤに 関し、更に詳しくは、アンダートレッドにシリカを配合 して耐摩耗性および耐発熱性の両立を図ったタイヤトレ 40 ッドを備えた空気入りタイヤに関する。

[0002]

【従来の技術】トラック、バス用の重荷重用空気入りタイヤについては、従来よりキャップゴムに比較的粒子径の細かいカーボンブラックを配合し、耐摩耗性の向上を図る試みがなされている。しかしながら、小粒径のカーボンブラックを多量に配合すると、トレッドゴムの発熱が大きくなり、タイヤの高速耐久性が低下するという問題が生じる。

【0003】特開平3-7602号公報には、キャップ 50

トレッドより発熱の小さい、シリカを配合したベーストレッドを用いることにより、耐摩耗性と耐発熱性を両立させたタイヤが提案されているが、多量にシリカを配合した場合には、未加碇ゴムの粘度上昇、加碇遅延、並びにその混合加工性が悪化するという問題があった。 [0004]

2

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、キャップトレッドに耐摩耗性向上のため、小粒子径のカーボンを配合しつつ、シリカを比較的大量に配合して低発熱化を図ったベーストレッドを一定割合の体積比率にで誘致することによってタイヤトレッド部の全体の

率にて設置することによってタイヤトレッド部の全体の 発熱レベルを抑え、シリカの多量配合にて悪化するベー ストレッドの加工性を特定のポリシロキサンを配合する ことによって良好な状態に保つこと、を目的としてい る。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、タイヤトレッド部が、ベーストレッドとキャップトレッドの少なくとも2層以上からなる層構造とし、ジエン系ゴム100重量部に対して、シリカ5~40重量部、カーボンブラック10~60重量部、下記アルコキシシリル基(II)またはアシルオキシシリル基(II)を含有する平均重合度が3~10,000のポリシロキサンをシリカ配合量の1~40重量%配合してなるゴム組成物をベーストレッドに用いてなる空気入りタイヤ

 $\equiv S i - O R^{1} \qquad (I)$

 $\equiv Si - OCOR^2$ (11)

(R¹ は、炭素数1~18の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基またはエーテル結合含有有機基であり、R² は、水素もしくは炭素数1~18の炭化水素基である。)が提供される。

【0006】本発明の好ましい感様によれば、前記べーストレッドに、更にシランカップリング剤をシリカ配合量の1~20重量%を配合した空気入りタイヤが提供される。

【0007】更に、本発明の好ましい態様によれば、前記キャップトレッドに、ジエン系ゴム100重量部に対してN2 SA:120m²/g以上、DBP吸油量:110ml/100g以上のカーボンブラックを40~70重量部配合し、かつ、キャップトレッドとベーストレッドの60℃で測定した損失正接をそれぞれtanδεおよびtanδεとした時に、次式(1):

 $tan\delta_c > tan\delta_b$... (1)

を満足し、また、トレッド全体の体積(Va)に占める 前記ペーストレッドの体積分率(Vb/Va)が、次式 (2)

 $10 \le (V_b / V_a) \le 60 \quad \cdots (2)$

を満足してなる空気入りタイヤが提供される。

[0008]

【発明の実施の形態】以下に、本発明の構成及び作用効

果について詳しく説明する。前述の如く、シリカをベー ストレッド中に多量に配合したタイヤトレッドの加税物 件は、特に、耐摩耗性と耐発熱性を図る上で良好である が、未加競時の加工性に劣るという欠点があった。本発 明者らの知見によれば、これは、シリカ表面に存在する シラノール基 (≡Si-OH) に起因し、シラノール基 の凝集力によりゴム組成物中で構造体が生成して粘度が 上昇したり、シラノール基の極性により加碇促進剤など が吸着されて加硫が遅延したり、非極性ゴムとの相溶性 が十分でないために混合のまとまりが低下したりする現 10 象のために未加硫組成物の加工性が低下する。更に、シ リカ配合ゴム組成物には、ゴムへの補強のために、シラ ンカップリング剤が併用されることが多いが、シリカ粒 子の内腔にもシラノール基が存在し、これがシランカッ プリング剤と反応してシランカップリング剤を損失さ せ、補強効果が低下するため多量のシランカップリング 剤を配合しなければならないという問題があった。 【0009】しかるに、本発明に従えば、前記(1)の アルコキシシリル基または(11)のアシルオキシシリル 基を含有するポリシロキサンをベーストレッド中に配合 20

【0009】しかるに、本発明に従えば、前記(1)のアルコキシシリル基または(II)のアシルオキシシリル基を含有するポリシロキサンをベーストレッド中に配合するので、これらの基がシリカのシラノール基と反応してシリカ表面をポリシロキサンが覆うことになり、その結果として従来技術の問題点を悉く解決して、シリカのシラノール基の凝集力や極性によって生ずる粘度上昇や、加硫促進剤などの極性添加剤およびシランカップリング剤などの無駄な消費を効果的に抑えることができる。

【0010】本発明に従ってベーストレッド中に配合するアルコキシシリル基(I)またはアシルオキシシリル

基 ([1]) を含有するポリシロキサンは、前述の如く、シ

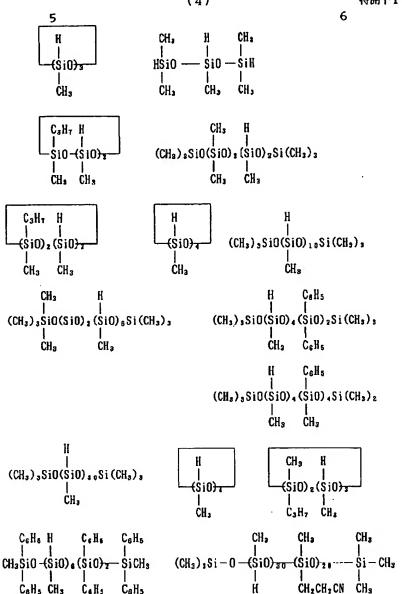
4

リカのシラノール基と反応するアルコキシシリル基 (1) 又はアシルオキシシリル基(11)を有し、シリカ 粒子の表面を覆って潤滑効果を示す大きさ、即ち、平均 重合度が3~10,000、好ましくは10~1,00 0のポリマー (又はオリゴマー) である必要がある。従 って、本発明のポリシロキサンにおいては、≡Si−〇 -R! 基又は≡Si-OCOR! 基の存在が必須であ り、これらの基は主鎮、側鎖、末端のいずれにあっても よい、さらに、水素基や他の有機基があってもよい。さ らに、これらの基に含まれるOR1 基を1分子中に6個 以上、またはアシルオキシ基を1分子中に2個以上含有 させることによって、充填剤と強固に結合させることが できるので、本発明で用いるポリシロキサンは、Si原 子に直接結合したアルコキシ基が1分子中に6個以上、 またはアシルオキシ基が1分子中に2個以上存在するの が好ましい。なお、本発明において使用する前記ポリシ ロキサンは、その分子中にSi原子に直接結合した炭化 水素基、好ましくはアルキル基を少なくとも1個有する ものがゴム成分との親和性の観点から好ましい。かかる ボリシロキサンは公知物質であり、例えば、一般的に は、以下のようにして製造することができる。

【0011】アルコキシシリルまたはアシルオキシシリル基を含有するポリシロキサンは、Si-H基含有ポリシロキサンとアルコール又はカルボン酸とを触媒の存在下に反応させることによって合成される。

【0012】前記≡Si-H基含有ポリシロキサンとしては、以下のものを例示できる。

【化1】



【0013】前記アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘフタノール、オクタデカノール、フェノール、ベンジルアルコールの他に、エチレングリコールモノメチルエーテルなど酸素原子を有するアルコールを例示することができる。また、前記カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸などを例示することができる。更に、前記触媒としては、塩化白金酸、白金ーエーテル錯体、白金ーオレフィン錯体、PdC12(PPh3)2、RhC12(PPh3)2が使用できる。

【0014】有機基を導入する方法としては、≡Si Hと二重結合を有する有機化合物を、上記触媒を用いて*50

- *反応させることにより容易に導入される。二重結合を有する化合物としては、スチレン、αーメチルスチレン、リモネン、ビニルシクロヘキセン等がある。
- ノール、ベンジルアルコールの他に、エチレングリコー 40 【0015】別の方法としては、相当する≡Si-H基ルモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチ 含有ポリシロキサンと、以下に示すような二重結合含有ルエーテルなど酸素原子を有するアルコールを例示する アルコキシシランとを、前記した触媒の存在下に反応さことができる。また、前記カルボン酸としては、酢酸、 せることにより合成することができる。

[
$$(L2]$$
]

$$CH_2 = \langle CH_3 \rangle CO_2 (CH_3)_3 Si (OMe)_3$$

$$CH_2 = CH-Si (OMe)_3$$

 $CH_2 = CH-Si(OC_2H_4OCH_5)_s$

【0016】更に別の方法として、本発明において使用するポリシロキサンは、シラノール末端ポリシロキサンとアルコキシシランとを2価のスズ化合物などの触媒の存在下に反応させることにより合成することができる。このようなシラノール末端ポリシロキサンとしては、以下のものを例示することができる。

*【0017】前記アルコキシシランとしては、以下のアルコキシシランを挙げることができ、更に、表 I に示すシランカップリング剤を挙げることができる。 【化4】

8

【化3】

Me

HO
$$\longrightarrow$$
 SiO \longrightarrow H (n td. 1 ~2000)

Ne

OMe

OBt

MeO \longrightarrow Si \longrightarrow OMe

OBt

MeO \longrightarrow Si \longrightarrow OMe

OBt

OMe

OBt

OMe

OBt

OMe

OBt

OMe

OMe

OBt

OMe

OMe

OMe

OMe

OMe

OMe

[0018]

※ ※【表1】

34.4	
化合物名	構 造 式
ビニルトリメトキシシラン	CH ₂ =CHSi(OCH ₁),
ビニルトリエトキシシラン	CH ₂ = CHS i (OCH ₂ CH ₃) 3
ビニルトリス(2-メトキシエトキシ) シラン	CH ₂ = CHS i (OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) s
N-(2-アミノエチル)3-アミノブロピルメチルジメトキシシラン	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂),Si(OCH ₃) ₂ CH ₃
N- (2-アミノエチル) 3-アミノブ ロピルトリメトキシシラン	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
3-アミノプロピルトリエトキシシラン	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
3 - グリシドキシブロビルトリメトキシ シラン	O CH2 - CHCH10 (CH2) 5 Si (OCH3) 5
3 - グリシドキシプロピルメチルジメト キシシラン	CH ₂ - CHCH ₂ O(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₂ O CH ₃
2-(3.4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン	O CH2CH2Si (OCH3)s
3-メタクリロキシブロビルトリメトキ シシラン	CH ₂ =CCO ₂ (CH ₂) ₃ Si (OCH ₃) ₃ CH ₄
3-メルカプトプロピルトリメトキシシ ラン	IIS (CII ₂) ₃ S i (OCII ₂) ₈
3-アミノプロピルトリメトキシシラン	H ₂ N(CH ₂) ₂ Si(OCH ₂ CH ₃) ₂
ピスー (3 ー (トリエトキシシリル) ー プロピル) テトラスルフィド	((CH ₂ CH ₂ O) ₂ Si(CH ₂) ₂) ₋₂ S ₄

【0019】本発明において使用するポリシロキサン は、更に、反応性の官能基を側鎖又は末端に有するポリ シロキサンと前記表 I のシランカップリング剤との反応 により合成することができる。 反応性の官能基を有する ポリシロキサンとしては、エポキシ基、アミノ基、メル 40 カプト基、カルボキシル基等を有するものを例示するこ とができる。なお、本発明において使用するポリシロキ サンは、前述の通り、その末端基及び側鎖は特に限定は なく、製造時に使用した原料の種類によって定まるもの であり、例えば、トリメチルシリル基、メチルジフェニ ルシリル基、トリフェニルシリル基の他、有機基であっ

【0020】本発明において使用されるポリシロキサン の配合量は、ベーストレッド中のシリカ重量に対し1~

- *は5~10重量%である。ポリシロキサンの配合量が少 な過ぎると所望の効果が得られず、逆に多過ぎるとシリ カと結合しない該物質が加硫物からしみ出す場合がある ので好ましくない。
- 【0021】本発明の空気入りタイヤを構成するベース トレッドのジエン系ゴムとしては、従来から使用されて いる任意のゴム、例えば、天然ゴム(NR)、ポリイソ プレンゴム(IR)、各種スチレンープタジエン共重合 ゴム(SBR)、ブチルゴム(IIR)などが使用され る。これらのジエン系ゴムは、単独又は任意のブレンド として使用することができる。なお、これらのジエン系 ゴムは、エチレンープロピレン共重合ゴム(EPR、E PDM) などとブレンドして使用することもできる。

【0022】本発明で用いるベーストレッドに配合する 40重量%、好ましくは2~20重量%、最も好ましく*50 充填剤としてのシリカおよびカーボンブラックについて

は、本発明では、ジェン系ゴム100重量部に対して、 シリカ5~40重量部およびカーボンブラック10~6 0重量部を配合しなければならない。シリカが5重量部 未満であると、充分な低発熱化が図れず、また、40重 **量部超であると、補強剤配合量が多い割りには耐摩耗性** が悪く、摩耗後期にベーストレッドが露出した際の耐摩 耗性が大きく低下する。更に、カーボンが10重量部未 満であると、摩耗後期にベーストレッドが露出した際の 耐摩耗性が大きく低下し、また、60重量部超である と、ベーストレッドの充分な低発熱化が図れない。した 10 グ剤も好適に使用することができる。 がって、上記シリカおよびカーボンブラックの配合比率 は、ベーストレッドの低発熱化と耐摩耗性をバランス良 く図る上で必要である。

*【0023】本発明の好ましい態様に係るベーストレッ ドは、更にシランカップリング剤を含むことができる。 本発明において使用されるシランカップリング剤は、従 来からシリカ充填剤と併用される任意のシランカップリ ング剤とすることができ、典型例としては、前記表 I に 示したものを挙げることができる。このうち、ピスー (3-(トリエトキシシリル)-プロピル)テトラスル フィドが加工性の面から最も好ましい。更に、表口に示 した、加硫時にゴムと反応する特殊なシランカップリン

12

[0024]

【表2】

非川

	<u>XII</u>
化合物名	構 造 式
3ートリメトキシシリルプロピルーN, N-ジメチルチオカルバモイルーテトラスルフィド	(CH ₃ O),SiC ₃ H ₈ S,CN CH, S CH,
トリメトキシシリルプロピル- メルカプトベンゾチアゾールテ トラスルフィド	(CH ₂ O) ₃ SiC ₂ H ₂ S ₄ - $<$ $<$ $<$ $<$ $<$ $<$ $<$ $<$ $<$ $<$
トリエトキシシリルプロピル- メタクリレート-モノスルフィ ド	CH, (C ₂ H ₅ O) ₃ SiC ₃ H ₆ SCC == CH ₂ 0
ジメトキシメチルシリルプロプ ルーN、Nージメチルチオカル バモイルーテトラスルフィド	(CH ₃ O) ₂ SiC ₃ H ₆ S ₄ CH CH ₃ CH ₃ CH ₃

【0025】本発明に係るベーストレッド中にシランカ ップリング剤を配合すると、耐摩耗性を更に改良するこ とができる。本発明におけるシランカップリング剤の好 ましい使用量は、組成物中のシリカの配合量に対し、1 ~20重量%、更に好ましくは2~10重量%である。 シランカップリング剤の配合量が少な過ぎると、所望の 効果が得られず、逆に多過ぎると、混合や押出工程での 焼け (スコーチ) が生じやすくなるので好ましくない。 【0026】また、本発明の好ましい態様に係るタイヤ トレッド部のキャップトレッドにおけるジエン系ゴムに は、前記したベーストレッドと同じジエン系ゴムが使用 されるが、こゝでは、特に該ジエン系ゴム100重量部 に対して、小粒径のカーボンブラック、即ち、N2 S A:120m² / g以上、DBP吸油量:110ml/1 00g以上のカーボンブラックを40~70重量部配合 する。このカーボンブラックの特性が上記未満のもので は、耐摩耗性の向上が不充分であり、更に、その配合量 が40重量部未満では、耐摩耗性の向上効果が不充分 ※50

※で、また70重量部超では、発熱が高くなり過ぎて好ま しくない。

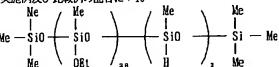
【0027】更に、キャップトレッドとベーストレッド の60℃で測定した損失正接tanδ。およびtanδ 」の間では、tanδc>tanδ」であることが必要 であり、また、ベーストレッドの体積分率(Vb/ V。) は、10~60であることが好ましい。前者の条 40 件は、キャップトレッドより発熱の小さい、シリカを配 合したベーストレッドを用いることで、耐摩耗性と耐発 熱性を両立させたタイヤが得られ、また、後者の条件 は、これが10未満では、低発熱化効果が不充分であ り、60超では、摩耗中期にベーストレッドが露出し、 結果的にタイヤの寿命が低下する.

【0028】本発明に係るタイヤトレッド部のベースト レッドおよびキャップトレッドを構成するゴム組成物に は、前記した必須成分に加えて、通常の加硫又は架橋 剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、補 強剤、充填剤、可塑性剤、軟化剤などのタイヤ用に一般

的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は、一般的な方法で混練、加碗して組成物とし、加碗又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。 【0029】

【実施例】以下、実施例及び比較例に従って本発明を更 に詳しく説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実 施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0030】以下の従来例、実施例及び比較例の配合に*10



【0031】以下の従来例、実施例及び比較例の各例の配合に用いた他の配合成分は、次の市販品を用いた。シリカ:日本シリカ(株)製 "ニップシールAQ"シリコンオイル:信越化学工業(株)製 "KF99"カップリング剂:ビスー[3-(トリエトキシシリル)ープロビル]テトラスルフィド(デグッサ製 "Si69")

老化防止剤: N-フェニル-N'-(1,3-ジメチル)-p-フェニレンジアミン(住友化学工業(株)製 "アンチゲン6C")

加硫促進剤: N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリル-スルフェンアミド (大内新興化学 (株) 製 "ノクセラー NS-F")

CB-1:東海カーボン(株)製 "SEAST KH" (N₂ SA:93, DBP吸油量:119)

CB-2:旭カーボンブラック (株) 製 "旭井80"

(N₂ SA:115, DBP吸油量:113) CB-3:三菱化成(株) 製 "DIA BLACK

A" (N₂ SA: 142, DBP吸油量: 116)

(注) 上記各CB (カーボンブラック) のN₂ SA及び DBP吸油量は、それぞれASTM-D3037-93 およびJIS K 6221により測定した。

WAX:大内新與化学(株)製 "サンノック" 【0032】サンプルの調製

加硫促進剤と硫黄を除く成分を1.8リットルの密閉型 40ミキサーで3~5分間混練し、165±5℃に達したときに放出したマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を8インチのオープンロールで混練し、ゴム組成物を得た。得られたゴム組成物の未加硫物性を測定した。次に、この組成物を15×15×0.2cmの金型中で160℃で20分間プレス加硫して目的とする試験片(ゴムシート)を調製し、加硫物性を評価した。

【0033】各例において得られた組成物の未加硫物性 及び加硫物性の試験方法は以下の通りである。

未加硫物性

*用いたポリシロキサンは、次の一般的な方法で合成した。

14

ポリシロキサン

ボリメチルハイドロジェンシロキサン(KF99、信越化学工業社製)100g、エタノール72gを混ぜ、塩化白金酸1%イソプロピルアルコール溶液40μlを添加、80℃で10時間反応させ合成した。この化合物の推定構造は以下の通りである。

【化5】

- ※1) ミキサーでのまとまり: ミキサー放出時のマスター バッチのまとまりで評価した。
- ◎…一かたまりにまとまっており、ゴムに取りこまれていない粉はほとんどない。
- カップリング剂: ビス-[3-(トリエトキシシリル) 20 ○…一かたまりにまとまっているが、ゴムに取りこまれープロピル]テトラスルフィド(デグッサ製 "Si6 ていない粉が散見される。
 - ×…粉が付着している遊離したゴムの小片が見られる。
 - 2) A-二-粘度: JIS K 6300に基づき10 0℃にて測定した。

【0034】加硫物性

- 1)カーボン/シリカ分散状態:加硫ゴムを鋭利な刃物で切り、その表面について目視及び光学顕微鏡(×100,400)で確認し、評価した。
- ◎…カーボン及びシリカの不良分散塊(数100μm
- 30 径)が殆どなく、均等に分散している。 〇…カーボン及びシリカの不良分散塊が数個散見される が、それ以分よある程度分散している。
 - △…カーボン及びシリカの不良分散塊が数十個見受けられるが、それ以外はある程度分散している。
 - ×…切りだした表面から粉らしきものが見えるのが確認 でき、カーボン及びシリカの不良分散塊が無数に見受け られる。
 - 2)300%MOD(変形応力)、破断強度: JIS K 6251(ダンベル状3号形)に準拠して測定
- 40 3) 硬度: JIS K 6253に準拠して測定
 - 4) tan δ: 東洋精機製作所製粘弾性装置レオログラフソリッドにて20llz、初期伸長10%動歪み2%で測定(試料幅5㎜、温度60℃で測定)
 - 5) 耐摩耗性:ランボーン型試験機で測定し、摩耗減量 を指数表示

耐摩耗性(指数)=〔(参照試験片での減量)/(各試験片での減量))×100

但し、参照試験片は、表III ~表IVにおいてそれぞれ従来例、比較例2として算出した。

※50 【0035】実施例I:ベーストレッド配合物性

この実施例 [は、シリカ及びカーボンブラックを含むべ *1 に示す。 ーストレッド配合物におけるポリシロキサン、シランカ [0036] 【表3】 ップリング剤の評価結果を示すものである。結果を表目* 表川 ベーストレッド配合物性

	従来例	比较好-1	実施例-1	実施列-2	比较的-2	H11281-3	HAX89-4	比较例-5	比較91-6
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
NR (RSS #3)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CB N220 シリカ	45	30 20	30 20	30 15	30 20	42 3	10 45	5 40	65 5
ポリシロキサン シリコンオイル カップリング 剤			2	2 1	2	l	5 3	4 2	-
亜	3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8
未加硫特性 混合まとまり ムーニー粘度	© 71	× 76	⊚ 72	© 68	× 75	© 70	0 78	O 65	© 115
加 統 物性 分散状態 300% MOD (UPa) 破断強度 (MPa) 硬度 tano(60°C) 耐摩耗性	© 16.0 31.4 65 0.134 100	× 12. 2 28. 9 59 0. 120 85	O 14.8 30.1 62 0.112 92	O 16. 3 31. 0 66 0. 098 102	× 12.0 28.0 58 0.122 84	© 15.2 31.2 63 0.131 97	△ 10.4 26.1 55 0.090 71	△ 8.2 25.9 52 0.079 66	O 22.8 28.7 74 0.212 122

【0037】この表IIIの結果より、次のことが理解で きる。比較例-1のように、ポリシロキサンを配合しな いものは、混合のまとまり及び分散性が劣り、それによ り変形応力及び耐摩耗性が劣っていることを示してい が、比較例-1と同様に混合まとまり及び分散性が劣 り、それによって変形応力及び耐摩耗性が悪いことがわ かる。比較例-3のように、ポリシロキサンを配合して も、そのシリカ配合量が少ないと発熱低減効果が小さく (tanδの低下が小さい)、また比較例-4のよう に、そのシリカ配合量が多すぎると耐摩耗性が大きく劣 ることを示している。更に、比較例-5のように、カー※

※ボン配合量が少ないと耐摩耗性が大きく劣り、また、比 較例-6のように、カーボン配合量が多いと発熱低減効 果が小さく、粘度上昇も大きいことを示している。これ ら比較例のものに対して、本発明で規定する要件を満足 る。また、比較例-2では、シリコンオイルを配合した 30 する配合を採った実施例-1及び2のものでは、いずれ も所定の作用効果を達成していることがわかる。 【0038】実施例11:キャップトレッド配合物性 この実施例IIは、異なるカーボンを配合した場合におけ るキャップトレッド配合物の評価結果を示すものであ る。結果を表IVに示す。 [0039] 【表4】

表IVキャップトレッド配合物性

18

	比较例-1	比較例-2	比较例-3	実施例-1	比较例-4
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
NR (RSS #3)	100	100	100	100	100
CB-1 CB-2 CB-3	50	50	35	50	75
亜鉛準 ステアリン酸 WAX 老化防止剤 加硫促進剤 確黄	3 . 3 ! 2 !.2 !.5	3 3 1 2 1.2 1.5	3 3 1 2 1.2 1.5	3 3 1 2 1.2 1.5	3 3 1 2 1.2 1.5
未加硫特性 ムーニー払度	81	83	58	85	145
加磁物性 300% MOD (MPa) 破断強度 (MPa) 硬度 tan 5 (60°C) 耐熔耗性	20. 7 31. 7 66 0. 186 93	19. 0 32. 5 67 0. 190 100	12. 2 33. 7 57 0. 129 76	17. 5 33. 1 65 0. 194 105	25. 3 30. 4 78 0. 300 131

る。比較例-1, 2のように、カーボン特性が規定範囲 外(いずれも、N2 SA値が規定値より小さい)のもの では、耐摩耗性向上効果が不充分であることを示してい る。更に、比較例-3のように、カーボン特性が規定内 のものでも、その配合量が少ないと耐摩耗性向上効果が 不充分であり、また、比較例-4のように、その配合量 が多すぎる場合には、耐摩耗性が向上しているものの粘 度上昇が大きく、発熱も大きいことを示している。これ ら比較例のものに対して、本発明で規定する範囲内のカ ーポン特性及び配合量を採る実施例-1のものは、所定 30 発熱) の作用効果を達成していることがわかる。

【0041】実施例III:ベーストレッドの体積分率に よるタイヤ評価

この実施例IIIは、前記のキャップトレッドおよびベー ストレッドに係る評価結果より選定したキャップゴム *

【0040】この表IVの結果より、次のことが理解でき 20*(C-4)およびベースゴム(B-3)よりなるタイヤ トレッドにおいて、そのベーストレッドの体積分率によ るタイヤの評価結果を示すものである。

> 【0042】この評価のために用いたタイヤ及びその試 験方法は、次のとおりである。

- 1) 試作タイヤ: 1000R20 14PRのトラック 用タイヤ
- 2) 室内ドラム発熱試験:タイヤを室内ドラムにて走行 させ、走行後のタイヤトレッドの4番ベルト上の温度を 測定し、従来例を100とした指数で表示(数値大程低
- 3) タイヤ寿命: タイヤ実車走行にて全摩耗までの走行 距離を従来例を100として指数表示(数値大程摩耗寿 命が長い)

【0043】結果を表とに示す。

【表5】 表V タイヤ評価結果

	従来例	比较例-1	比较例-2	実施例-1	比较例-3
キャップゴム	C-2	C-4	C-4	C-4	C-4
ベースゴム	B-1	8-1	B-3	8-3	B-3
ベーストレッド vol. 比	12%	12%	5%	23%	65%
室内ドラム 発熱試験	100	86	95	102	106
タイヤ労命	100	104	103	104	89

【0044】この表Vの結果より、次のことが理解でき

- る。比較例-1のものは、ベースゴムに従来例 (B-
- 1)のものを使用したので発熱が大きいことを示してい
- ※の同士を組み合わせても、比較例-2のように、ベース ゴムの体積分率 (Vol、比) が小さいと発熱が大き
 - く、また、比較例-3のように、ベースゴムの休積分平
- る。更に、キャップゴム及びベースゴムとして良好なも※50 が大きすぎても、発熟は小さいものの摩耗後期にベース

(11)

特開平10-95204

19

トレッドが露出して寿命が劣ることを示している。これらに比して、実施例-1のように、ベースゴムの体積分率が本発明の所定範囲にある場合は、発熱および摩耗のバランスがとれ、良好なタイヤを得ることがわかる。 【0045】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明に従えば、 キャップトレッドに、耐摩耗性向上のため小粒子のカー ボンを配合する一方、シリカを比較的大量に配合して低 発熱化を図ったベーストレッドを一定割合の体積分率に て設置することで、タイヤトレッド部全体の発熱レベル を抑え、シリカの多量配合にて悪化するベーストレッド の加工性を前記のポリシロキサンを配合することによっ て良好な状態に保った、トラック・バス用の重荷重用空 気入りタイヤを提供することができる。

20

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

FΙ

//(CO8L 9/00 83:06) * NOTICES *

machine translation for Japan 10-95204

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the pneumatic tire equipped with the tire tread which blended the silica with the under tread and aimed at wear-resistant and febrile [-proof] coexistence in more detail about a pneumatic tire.

[0002]

[Description of the Prior Art] About the pneumatic tire for heavy loading for a truck and buses, carbon black with comparatively fine particle diameter is conventionally blended with cap rubber, and the attempt which aims at wear-resistant improvement is made. However, if the carbon black of the diameter of a granule is blended so much, generation of heat of tread rubber will become large, and the problem that the high-speed endurance of a tire falls will arise.

[0003] Although the tire which reconciled abrasion resistance and febrility-proof by using for JP,3-7602,A the based red with generation of heat smaller than a cap tread which blended the silica was proposed, when a silica was blended so much, the problem that the mixed workability got worse was in a viscosity rise of an unvulcanized rubber, vulcanization delay, and a list. [0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention blending the carbon of small particle diameter with a cap tread for wear-resistant improvement The exoergic level of the whole tire-tread section is stopped by installing the based red which blended the silica comparatively in large quantities and attained low generation-of-heat-ization at the rate of a volume ratio of a fixed rate. It aims at maintaining at a good condition the workability of the based red which gets worse by abundant combination of a silica by blending a specific polysiloxane.

[Means for Solving the Problem] If this invention is followed, the tire-tread section considers as the layer structure of based red and a cap tread which consists of more than two-layer at least, and receives the diene system rubber 100 weight section. A silica 5 - 40 weight sections, carbon black 10 - 60 weight sections, Pneumatic tire **Si-OR1 which comes to use for based red the rubber constituent with which silica loadings come for the average degree of polymerization containing the following alkoxy silyl radical (I) or an acyloxy silyl radical (II) to blend the polysiloxane of 3-10,000 one to 40% of the weight (I) **Si-OCOR2 (II)

(-- R1 is a univalent hydrocarbon group the permutation of carbon numbers 1-18, or unsubstituted, or an other linkage content organic radical, and R2 is hydrogen or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-18.) -- it is provided.

[0006] According to the desirable mode of this invention, said based red is further provided with the pneumatic tire which blended 1 - 20% of the weight of silica loadings in a silane coupling agent.

[0007] According to the desirable mode of this invention, said cap tread is received at the diene system rubber 100 weight section. Furthermore, more than N2 SA:120m2 / g DBP oil absorption: -- the loss tangent which carried out 40-70 weight section combination of the carbon black (110ml / 100g or more), and was measured at 60 degrees C of a cap tread and based red -- respectively -- tandeltac and tandeltab ** -- the time of carrying out -- a degree type -- (1):tandeltac >tandeltab -- (1) The volume fraction (Vb/Va) of said based red which satisfies and is occupied for the volume (Va) of the whole tread is a degree type (2).

 $10 \le (Vb/Va) \le 60 - (2)$

The pneumatic tire come to be satisfied of a pneumatic tire is offered. [0008]

[Embodiment of the Invention] Below, the configuration and the operation effectiveness of this invention are explained in detail. Although especially the vulcanizate nature of the tire tread which blended the silica so much into based red like the above-mentioned was good when planning abrasion resistance and febrility-proof, there was a fault of being inferior to the workability at the time of un-vulcanizing. According to this invention persons' knowledge, this originates in the silanol group (**Si-OH) which exists in a silica front face, the structure generates in a rubber constituent according to the cohesive force of a silanol group, and the workability of a non-vulcanized constituent falls for the phenomenon in which a vulcanization accelerator etc. adsorbs with the polarity of a silanol group, viscosity rises, or, and a settlement of mixing falls since compatibility with nonpolar rubber is not enough. [that vulcanization is delayed] Furthermore, although the silane coupling agent was used together by the silica compound constituent in many cases for the reinforcement to rubber, the silanol group existed also in the lumen of a silica particle, this reacts with a silane coupling agent, the silane coupling agent was made to lose, and since the reinforcement

effectiveness fell, there was a problem that a lot of silane coupling agents had to be blended in it.

[0009] However, if this invention is followed, since the polysiloxane containing the alkoxy silyl radical of the above (1) or the acyloxy silyl radical of (II) will be blended into based red These radicals will react with the silanol group of a silica, a polysiloxane will cover a silica front face, and the trouble of the conventional technique is entirely solved as the result. Useless consumption of the viscosity rise produced with the cohesive force of the silanol group of a silica or a polarity, a polar additives, such as a vulcanization accelerator, a silane coupling agent, etc., etc. can be held down effectively.

[0010] the magnitude which the polysiloxane containing the alkoxy silyl radical (I) or acyloxy silyl radical (II) blended into based red according to this invention has the silanol group of a silica, the alkoxy silyl radical (I) which reacts, or an acyloxy silyl radical (II) like the above-mentioned, covers the front face of a silica particle, and shows the lubrication effectiveness, i.e., average degree of polymerization, -- 3-10,000 -- it is necessary to be the polymer (or oligomer) of 10-1,000 preferably Therefore, it sets to the polysiloxane of this invention and is **Si-O-R1. A radical or **Si-OCOR2 Existence of a radical is indispensable and these radicals may be in any of a principal chain, a side chain, and an end. Furthermore, there may be a hydrogen radical and other organic radicals. Furthermore, OR1 contained in these radicals Since it can be made to combine with a bulking agent firmly by containing a radical in 1 molecule and making six or more pieces or an acyloxy radical contain in [two or more] 1 molecule, as for the polysiloxane used by this invention, it is desirable that the alkoxy group coupled directly with Si atom exists in 1 molecule, and six or more pieces or an acyloxy radical exists in [two or more] 1 molecule. In addition, said polysiloxane used in this invention has the hydrocarbon group coupled directly with Si atom in the molecule, and the desirable thing which has at least one alkyl group preferably from a viewpoint of compatibility with a rubber component. This polysiloxane is the well-known matter, for example, generally, is the following, and can be made and manufactured.

[0011] The polysiloxane containing alkoxy silyl or an acyloxy silyl radical is compounded by making a Si-H radical content polysiloxane, alcohol, or a carboxylic acid react to the bottom of existence of a catalyst.

[0012] The following can be illustrated as the aforementioned **Si-H radical content polysiloxane.

[0013] As said alcohol, the alcohol which has oxygen atoms other than a methanol, ethanol, propanol, a butanol, a pentanol, heptanol, an octanol, OKUTA decanol, a phenol, and benzyl alcohol, such as ethylene glycol monomethyl ether and the diethylene-glycol monomethyl ether, can be illustrated. Moreover, as said carboxylic acid, an acetic acid, a propionic acid, a palmitic acid, stearin acid, a myristic acid, etc. can be illustrated. Furthermore, as said catalyst, it is chloroplatinic acid, a platinum-ether complex, a platinum-olefin complex, PdCl2(PPh3) 2, and RhCl2(PPh3) 2. It can be used.

[0014] It is easily introduced by making the organic compound which has **Si-H and a double bond react as an approach of introducing an organic radical using the above-mentioned catalyst. As a compound which has a double bond, there are styrene, alpha methyl styrene, a limonene, a vinyl cyclohexene, etc.

[0015] It is compoundable by making corresponding **Si-H radical content polysiloxane and double bond content alkoxysilane as shown below react to the bottom of existence of the above mentioned catalyst as an option.

$$CH_2 = \begin{cases} CH_3 \\ CO_2 (CH_2)_3 Si (OMe)_3 \end{cases}$$

 $CH_2 = CH - Si(OMe)$

$$CH_2 = CH - Si(OC_2H_4OCH_3)_3$$

[0016] Furthermore, the polysiloxane used in this invention as an option is compoundable by making a silanol end polysiloxane and alkoxysilane react to the bottom of existence of the catalyst of a divalent tin compound etc. The following can be illustrated as such a silanol end polysiloxane.

[0017] As said alkoxysilane, the following alkoxysilane can be mentioned and the silane coupling agent shown in Table I can be mentioned further.

[0018] [Table 1]

表上

化 合 物 名	構造式
ビニルトリメトキシシラン	CH ₂ =CHSi(OCH ₂) ₃
ビニルトリエトキシシラン	CH ₂ =CHSi(OCH ₂ CH ₃) ₃
ピニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン	CH ₂ = CHSi (OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₈
N-(2-アミノエチル)3-アミノブロピルメチルジメトキシシラン	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₈ Si(OCH ₃) ₂ CH ₃
N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
3-アミノプロピルトリエトキシシラン	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
3 - グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン	CH ₂ - CHCH ₂ O(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
3-グリシドキシプロピルメチルジメト キシシラン	CH ₂ -CHCH ₂ O(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₂ CH ₃
2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン	O CH2CH2Si(OCH3)3
3-メタクリロキシブロビルトリメトキ シシラン	CH _z =CCO _z (CH _z) ₃ Si(OCH ₃) ₃ CH _a
3-メルカプトプロピルトリメトキシシ ラン	HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃
3-アミノプロピルトリメトキシシラン	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OCH ₂ CH ₃) ₃
ビスー〔3 - (トリエトキシシリル) - プロピル〕テトラスルフィド	((CH ₂ CH ₂ O) ₂ Si(CH ₂) ₃) 2 S ₄

[0019] The polysiloxane used in this invention is compoundable with the reaction of the polysiloxane which has a further reactant functional group at a side chain or the end, and the silane coupling agent of said table I. As a polysiloxane which has a reactant functional group, what has an epoxy group, the amino group, a sulfhydryl group, a carboxyl group, etc. can be illustrated. In addition, as above-mentioned, especially limitation may not have the end group and side chain, and the polysiloxane used in this invention may become settled according to the class of raw material used at the time of manufacture, and may be an organic radical besides a trimethylsilyl radical, a methyl diphenyl silyl radical, and a triphenyl silyl radical.

[0020] The loadings of the polysiloxane used in this invention are 5 - 10 % of the weight most preferably two to 20% of the weight one to 40% of the weight to the silica weight in based red. Since this matter that is not combined with a silica may ooze out from vulcanizate if many [if there are too few loadings of a polysiloxane, desired effectiveness is not acquired, and / conversely / too], it is not desirable.

[0021] As diene system rubber of the based red which constitutes the pneumatic tire of this invention, the rubber of the arbitration currently used from the former, for example, natural rubber, (NR), polyisoprene rubber (IR), various styrene butadiene rubbers (SBR), isobutylene isoprene rubber (IIR), etc. are used. These diene system rubber can be used as a blend of independent or arbitration. In addition, these diene system rubber can also be used, blending it with ethylene-propylene copolymerization rubber (EPR, EPDM) etc.

[0022] About the silica and carbon black as a bulking agent which are blended with the based red used by this invention, a silica 5 - 40 weight sections, and carbon black 10 - 60 weight sections must be blended to the diene system rubber 100 weight section by this invention. Sufficient low generation-of-heat-ization cannot be attained as silicas are under 5 weight sections, and abrasion resistance is comparatively [40 weight ********* and / with many reinforcing agent loadings] bad, and the abrasion resistance at the time of based red being exposed to a wear anaphase falls greatly. Furthermore, the abrasion resistance at the time of based red being exposed to a wear anaphase in carbon being under 10 weight sections falls greatly, and 60 weight ********** and sufficient low generation-of-heat-ization of based red cannot be attained. Therefore, the rate of a compounding ratio of the above-mentioned silica and carbon black is required when planning the reduction in generation of heat and abrasion resistance of based red with sufficient balance.

[0023] The based red concerning the desirable mode of this invention can contain a silane coupling agent further. The silane coupling agent used in this invention can be made into the silane coupling agent of the arbitration used together with a silica bulking agent from the former, and can mention what was shown in said table I as an example of a type. Among these, screw-[3-(triethoxy silyl)-propyl] tetrasulfide is the most desirable from the field of workability. Furthermore, rubber and the special silane coupling agent which reacts can also be suitably used at the time of the vulcanization shown in Table II. [0024]

[Table 2]

	<u>表儿</u>
化合物名	構 造 式
3-トリメトキシシリルプロピルーN、N-ジメチルチオカルバモイルーテトラスルフィド	(CH₃O)₃SiC₃H₀S₄CN CH₃ □ CH₃ S
トリメトキシシリルプロビルー メルカプトベンゾチアゾールテ トラスルフィド	(CH ₃ O) ₃ SiC ₃ ll ₆ S ₄ - < S
トリエトキシシリルプロピルー メタクリレート-モノスルフィ ド	CH₂ (C₂H₅O)₃SiC₃H₅SCC — CH₂ 0
ジメトキシメチルシリルプロプ ルーN、N - ジメチルチオカル バモイルーテトラスルフィド	(CH₃O)¿SiC₃H₅S₄CN ← CH₃

#11

[0025] Abrasion resistance is further improvable if a silane coupling agent is blended into the based red concerning this invention. The desirable amount of the silane coupling agent used in this invention is 2 - 10 % of the weight still more preferably one to 20% of the weight to the loadings of the silica in a constituent. If many [if there are too few loadings of a silane coupling agent, desired effectiveness will not be acquired, and / conversely / too], since it will become easy to produce burning (scorching) in mixing or an extrusion process, it is not desirable.

[0026] moreover, the desirable voice of this invention -- although the same diene system rubber as said based red carried out is used for the diene system rubber in the cap tread of the tire-tread section which starts like, especially in ****, 40-70 weight section combination of the carbon black (DBP oil absorption:110ml / 100g or more) is carried out to this diene system rubber 100 weight section more than carbon black [of the diameter of a granule], i.e., N2 SA:, 120m2 / g. The thing of under the above of the property of this carbon black of wear-resistant improvement is inadequate, and under 40 weight sections of the improvement effectiveness of abrasion resistance [loadings / those] are still more inadequate, and generation of heat becomes high too much and is not desirable in 70 weight ****

[0027] furthermore, loss tangent tandeltac measured at 60 degrees C of a cap tread and based red And tandeltab between -tandeltac >tandeltab it is -- things are required and, as for the volume fraction (Vb/Va) of based red, it is desirable that it is 10-60.
The former conditions are using the based red with generation of heat smaller than a cap tread which blended the silica, the tire
which reconciled abrasion resistance and febrility-proof is obtained, and as for low generation-of-heat-ized effectiveness, less than
ten are [this] insufficient, based red exposes the latter conditions in the middle of wear by 60 **, and the life of a tire falls as a
result.

[0028] In the rubber constituent which constitutes the based red and cap tread of the tire-tread section concerning this invention

For the above mentioned indispensable component, in addition, vulcanization or a cross linking agent, usual vulcanization, or a usual bridge formation accelerator, It can be used for being able to blend the various additives generally blended into tires, such as various oil, an antioxidant, a reinforcing agent, a bulking agent, a plasticizer, and a softener, kneading this compound by the general approach, vulcanizing, considering as a constituent, and vulcanizing or constructing a bridge. The loadings of these additives can also be made into the conventional general loadings unless it is contrary to the purpose of this invention.

[0029]

[Example] It cannot be overemphasized that it is not what limits the technical range of this invention to these examples hereafter although this invention is explained in more detail according to an example and the example of a comparison.

[0030] The polysiloxane used for combination of the following conventional examples, an example, and the example of a comparison was compounded by the following general approach.

Mixed polysiloxane PORIMECHIRU hydrogen siloxane (KF99, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) 100g and ethanol 72g, 40micro of 1% isopropyl alcohol solutions I of chloroplatinic acid was made to react at addition and 80 degrees C for 10 hours, and it compounded. The presumed structure of this compound is as follows.

[0031] The following commercial item was used for other combination components used for combination of each example of the following conventional examples, an example, and the example of a comparison.

silica: -- the product "the nip seal AQ" made from Japanese Silica -- silicone oil: -- the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make "KF99" -- coupling agent: -- screw-[3-(triethoxy silyl)-propyl] tetrasulfide (Degussa make "Si69")

Antioxidant: N-phenyl - N' -(1, 3-dimethyl)- P-phenylene diamine (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make "antigen 6C")

Vulcanization accelerator: N-t-butyl-2-benzothiazolylsulfenamide (Ouchi Shinko Chemical make "Nocceler NS-F")

CB-1: Tokai Carbon Co., Ltd. make "SEAST KH" (N2 SA:93, DBP oil absorption: 119)

CB-2: The product made from Asahi Carbon black "Asahi #80" (N2 SA:115, DBP oil absorption: 113)

CB-3: Mitsubishi Kasei Corp. make "DIA BLACK A" (N2 SA:142, DBP oil absorption: 116)

(Note) N2 SA and DBP oil absorption of each above CB (carbon black) are ASTM-D 3037-93 and JIS, respectively. K It measured by 6221.

WAX: Ouchi Shinko Chemical make "Selected Special Wax" [0032] The component except the preparation vulcanization accelerator and sulfur of a sample was kneaded for 3 - 5 minutes by the 1.8l. closed mold mixer, a vulcanization accelerator and sulfur were kneaded with a 8 inches opening roll to the masterbatch emitted when it amounted to 165**5 degrees C, and the rubber constituent was obtained. The non-vulcanizate nature of the obtained rubber constituent was measured. Next, press cure of this constituent was carried out for 20 minutes at 160 degrees C in 15x15x0.2cm metal mold, the target test piece (rubber sheet) was prepared, and vulcanizate nature was evaluated.

[0033] The test method of the non-vulcanizate nature of the constituent obtained in each example and vulcanizate nature is as follows.

The settlement by vulcanizate [non-] nature 1 mixer: The settlement of the masterbatch at the time of mixer emission estimated.

- O -- It is collected into the 1 lump and there is almost no powder which is not taken in by rubber.
- O -- Although collected into the 1 lump, the powder which is not taken in by rubber appears here and there.
- x -- The wafer of the rubber which separated to which powder has adhered is seen.
- 2) Mooney viscosity: JIS K Based on 6300, it measured at 100 degrees C.

[0034] Vulcanizate nature 1 carbon / silica distribution condition: Vulcanized rubber was cut with the sharp cutter, and it checked and evaluated with viewing and an optical microscope (x100,400) about the front face.

- O -- Carbon and the defect distribution lump (diameter of several 100 micrometer) of a silica are not almost, and it is distributing equally.
- O -- Although carbon and the defect distribution lump of a silica appear here and there partly, it is distributing to some extent except it.
- ** -- Although carbon and the defect distribution lump of a silica can see dozens of pieces, it is distributing to some extent except it.
- x -- It can check that carry out [powder] from the started front face, and a kimono appears, and carbon and the defect distribution lump of a silica can see innumerably.
- 2) 300%MOD (flow stress) and breaking strength: JIS K 6251 (dumbbell-like No. 3 form) -- being based -- measurement 3 degree-of-hardness: JIS K 6253 -- being based -- measurement 4tandelta -- : Oriental energy machine factory viscoelasticity equipment LEO log rough solid -- 20Hz and 2% of 10% dynamic strains of initial expanding -- measurement (it measures at sample width of face of 5mm, and the temperature of 60 degrees C)
- 5) Abrasion resistance: measuring with the run bone mold testing machine, characteristic display abrasion resistance (characteristic) = [(loss in quantity with reference test piece)/(loss in quantity with each test piece)] x100, however a reference test

piece computed the abrasion loss as the conventional example and an example 2 of a comparison in Table III - IV, respectively. [0035] Example I: The example I of based red combination ****** shows the polysiloxane in the based red compound containing a silica and carbon black, and the evaluation result of a silane coupling agent. It is Table III about a result. It is shown. [0036]

[Table 3]

表!!! ベーストレッド配合物性

	従来例	比較例-1	実施例-1	実施例-2	比较的-2	比较别-3	比较例-4	比较例-5	比较例-6
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9
NR (RSS #3)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CB N220 シリカ	45	30 20	30 20	30 15	30 20	42 3	10 45	5 40	65 5
ポリシロキサン シリコンオイル カップリング 剤			2	2 1	2	1	5 3	4 2	1
亜 鉛 華 ステアリン 酸 老 化 防 止 剤 加 碇 促 進 剤 硫 黄	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1.2 1.8	3 3 2 1. 2 1. 8	3 3 2 1.2 1.8	3 2 1.2 1.8
未加硫特性 混合まとまり ムーニー粘度	© 71	× 76	© 72	© 68	× 75	© 70	O 78	0 65	© 115
加 磁 物 性 分散 状 態 300% k0D (MPa) 破断 強 度 (MPa) 硬 度 tan & (60℃) 耐 摩 耗 性	© 16. 0 31. 4 65 0. 134 100	× 12. 2 28. 9 59 0. 120 85	O 14.8 30.1 62 0.112 92	0 16. 3 31. 0 66 0. 098 102	× 12.0 28.0 58 0.122 84	© 15. 2 31. 2 63 0. 131 97	△ 10.4 26.1 55 0.090 71	△ 8.2 25.9 52 0.079 66	O 22.8 28.7 74 0.212 122

[0037] This table III From a result, he can understand the following thing. It is shown that a settlement of mixing and dispersibility are inferior in what does not blend a polysiloxane, and flow stress and abrasion resistance are inferior in it by that cause like the example -1 of a comparison. Moreover, in the example -2 of a comparison, although the silicone oil was blended, a mixed settlement and dispersibility are inferior like the example -1 of a comparison, and it shows that flow stress and abrasion resistance are bad. Like the example -3 of a comparison, if there are few the silica loadings, the exoergic reduction effectiveness is small (the fall of tandelta is small), and even if it blends a polysiloxane, if there are too many the silica loadings, it is shown like the example -4 of a comparison that abrasion resistance is greatly inferior. Furthermore, like the example -5 of a comparison, when there are few carbon loadings, abrasion resistance is greatly inferior, and like the example -6 of a comparison, if there are many carbon loadings, it is shown that the exoergic reduction effectiveness is small and a viscosity rise is also large. Example which took the combination which satisfies the requirements specified by this invention to the thing of the example of these comparisons - In the thing of 1 and 2, it turns out that each has attained the predetermined operation effectiveness.

[0038] Example II: The example II of cap tread combination ******* shows the evaluation result of the cap tread compound at the time of blending different carbon. A result is shown in Table IV.

7 of 9

[Table 4]

表IVキャップトレッド配合物性

	比较例-1	比较例-2	比较例-3	実施例-1	比较例-4
:	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
NR (RSS #3)	100	100	100	100	100
CB-1 CB-2 CB-3	50	50	35	50	75
亜鉛草 アリン酸 WAX 老化防止剤 加硫促進剤 硫黄	3 3 1 2 1.2 1.5	3 3 1 2 1, 2 1, 5	3 1 2 1.2 1.5	3 1 2 1.2 1.5	3 1 2 1.2 1.5
未加硫特性 ムーニー粘度	81	83	58	85	145
加藤物性 300% MOO (MPa) 破断強度 (MPa) 硬度 tanδ(60℃) 耐摩耗性	20. 7 31. 7 66 0. 186 93	19. 0 32. 5 67 0. 190 100	12. 2 33. 7 57 0. 129 76	17. 5 33. 1 65 0. 194 105	25. 3 30. 4 78 0. 300 131

[0040] From the result of this table IV, he can understand the following thing. example of comparison - 1 and 2 -- like -- a carbon property -- a convention -- the thing [being out of range (all having an N2 SA value smaller than default value)] shows that the wear-resistant improvement effectiveness is inadequate. Furthermore, like the example -3 of a comparison, if the thing within a convention of a carbon property also has few the loadings, although abrasion resistance is improving when there are too many the loadings, it is shown insufficiently [the wear-resistant improvement effectiveness] like the example -4 of a comparison that a viscosity rise is large and generation of heat is also large. It turns out to the thing of the example of these comparisons that the thing of the example -1 which takes the carbon property within the limits and the loadings which are specified by this invention has attained the predetermined operation effectiveness.

[0041] Example III: Example III of tire ****** by the volume fraction of based red In the tire tread which consists of the cap rubber (C-4) and base rubber (B-3) which were selected from the evaluation result concerning an aforementioned cap tread and aforementioned based red, the evaluation result of the tire by the volume fraction of the based red is shown.

[0042] The tire used for this evaluation and its test method are as follows.

- 1) Prototype tire: 1000R20 The tire 2 indoor drum exoergic trial for trucks of 14PR: Make it run a tire on an indoor drum, measure the temperature on the No. 4 belt of the tire tread after transit, and express as the characteristic which set the conventional example to 100 (low generation of heat like numerical size).
- 3) Tire life: it is a characteristic display (a wear life is as long as numerical size), using the conventional example as 100 for the mileage to all wear to tire real vehicle transit.

[0043] A result is shown in Table V.

[Table 5]

•. • <u>1</u>* **

表V タイヤ評価結果

	従来例	比較例-1	比較例-2	実施例-1	比較例-3
キャップゴム	C-2	C-4	C-4	C-4	C-4
ベースゴム	B-1	B-1	B-3	B-3	B-3
ベーストレッド vol. 比	12%	12%	5%	23%	65%
室内ドラム 発熱試験	100	86	95	102	106
タイヤ寿命	100	104	103	104	89

[0044] From the result of this table V, he can understand the following thing. Since the thing of the example -1 of a comparison used the thing of the conventional example (B-1) for base rubber, it shows that generation of heat is large. Furthermore, like the

example -3 of a comparison, if the volume fraction (vol. ratio) of base rubber is small like the example -2 of a comparison even if it combines things good as cap rubber and base rubber, even if the volume fraction of base rubber is too large, it is shown greatly [generation of heat] that based red is exposed to a wear anaphase, and it is inferior in a life although generation of heat is small. When the volume fraction of base rubber is in the predetermined range of this invention like an example -1 as compared with these, it turns out that generation of heat and wear can be balanced and a good tire is obtained.

[10045]

[Effect of the Invention] If this invention is followed as explained above, it will be the sake of wear-resistant improvement in a cap tread. While blending a granule child's carbon, by installing the based red which blended the silica comparatively in large quantities and attained low generation-of-heat-ization with the volume fraction of a fixed rate, the exoergic level of the whole tire-tread section can be stopped, and the pneumatic tire for heavy loading for truck buses which maintained at the good condition the workability of the based red which gets worse by abundant combination of a silica by blending the aforementioned polysiloxane can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The pneumatic tire which comes to use for based red the rubber constituent with which silica loadings come for the average degree of polymerization in which the tire-tread section considers as the layer structure of based red and a cap tread which consists of more than two-layer at least, and contains a silica 5 - 40 weight sections, carbon black 10 - 60 weight sections, the following alkoxy silyl radical (I), or an acyloxy silyl radical (II) to the diene system rubber 100 weight section to blend the polysiloxane of 3-10,000 one to 40% of the weight.

**Si-OR1 (I)

**Si-OCOR2 (II)

(R1 is a univalent hydrocarbon group the permutation of carbon numbers 1-18, or unsubstituted, or an ether linkage content organic radical, and R2 is hydrogen or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-18.)

[Claim 2] The pneumatic tire according to claim 1 with which silica loadings blended the silane coupling agent with said based red one to 20% of the weight further.

[Claim 3] the loss tangent which carried out 40-70 weight section combination of the carbon black (DBP oil absorption:110ml / 100g or more), and was measured at 60 degrees C of a cap tread and based red more than N2 SA:120m2 / g to the diene system rubber 100 weight section in said cap tread -- respectively -- tandeltac And tandeltab ** -- the time of carrying out -- a degree type -- (1):tandeltac >tandeltab -- (1)

Claim I come to be satisfied of claim, and a pneumatic tire according to claim 2.

[Claim 4] Volume of the whole tread (Va) The volume fraction (Vb/Va) of said based red to occupy is a degree type (2). 10 <=(Vb/Va) <=60 -- (2)

A pneumatic tire given in any 1 term of claims 1-3 come to be satisfied of claims.

[Translation done.]